#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

### (43) 国際公開日 2005年1月6日(06.01.2005)

### PCT

### (10) 国際公開番号 WO 2005/001875 A1

(51) 国際特許分類7:

H01J 11/02

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/009508

(22) 国際出願日:

2004年6月29日(29.06.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-186836

2003年6月30日(30.06.2003)

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電 器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大 字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 瀬戸口 広志 (SE-TOGUCHI, Hiroshi). 青木 正樹 (AOKI, Masaki). 杉本 和彦 (SUGIMOTO, Kazuhiko). 宮前 雄一郎 (MIYA-MAE, Yuichiro). 日比野 純一 (HIBINO, Junichi). 田 中 好紀 (TANAKA, Yoshiki). 堀河 敬司 (HORIKAWA, Keiji).

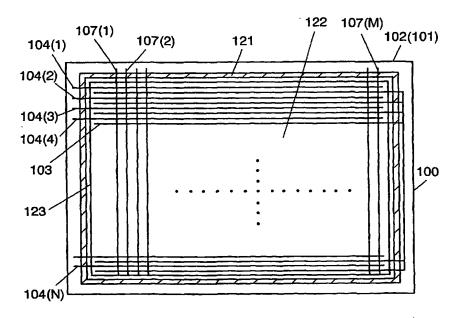
(74) 代理人: 岩橋 文雄 ,外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒 5718501 大阪府門真市大字門真1006番地松下電 器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: PLASMA DISPLAY

(54) 発明の名称: プラズマディスプレイ装置



(57) Abstract: A plasma display panel wherein all the charges are positive is disclosed which comprises a green phosphor which hardly adsorbs or reacts with water, carbon monoxide, a carbon dioxide gas or a hydrocarbon. As the green phosphor, there is used a mixed phosphor obtained by combining a green phosphor  $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$  (wherein M is Ca, Sr, Eu or Zn) having a magneto-plumbite crystal structure and one or more phosphors selected from the phosphors having yttrium borate or yttrium aluminate crystal structure which are represented by the general formula  $(Y_1, ..., Gd_x)(Ga_1, Al_x)(Ga_1, Al_x)(Ga_1,$ structure which are represented by the general formula  $(Y_{1-a-v}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_a$ :  $Tb_v$  or  $(Y_{1-a-v}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_a$ :  $Ce_v$ ,  $Tb_v$ ; the general formula  $(Y_{1-n-y}Gd_n)BO_3$ :  $Tb_y$ ; or the general formula  $(Y_{1-n-y}Gd_n)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$ :  $Tb_y$ .



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 帯電をすべて正にするとともに、水、一酸化炭素、炭酸ガスあるいは炭化水素の吸着や反応の少ない緑色蛍光体を備えたプラズマディスプレイパネルである。緑色蛍光体として、マグネトプラムバイト結晶構造を有する $M_{1:x}A \mid_{1:2}O_{19}: Mn_x$ (MはCa、Sr、Eu、Znのいずれか一種)と、イットリウムボレートあるいは、イットリウムアルミネイト結晶構造を有する一般式( $Y_{1:a:y}Gd_a$ )( $Ga_{1:x}A \mid_x$ ) $_3$ ( $BO_3$ )  $_4: Tb_y$ または( $Y_{1:a:y}Gd_a$ )( $Ga_{1:x}A \mid_x$ ) $_3$ ( $BO_3$ )  $_4: Ce_y$ 、 $Tb_y$ 、一般式( $Y_{1:a:y}Gd_a$ ) $_3: Tb_y$ 、一般式( $Y_{1:a:y}Gd_a$ ) $_3: Tb_y$ 、一般式( $Y_{1:a:y}Gd_a$ )を組合せた混合蛍光体を用いた。



# 升6%明細書》

# JS NAV 2005

# プラズマディスプレイ装置

#### 5 技術分野

本発明は、例えばテレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレ イ装置に関する。

#### 背景技術

10 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル(以下PDPあるいはパネルという)を用いた表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

PDPは、いわゆる3原色(赤、緑、青)を加法混色することによりフル 15 カラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、PDPには3 原色である赤(R)、緑(G)、青(B)の各色を発光する蛍光体層が備え られ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子がPDPの放電セル内で発生する 紫外線により励起されて各色の可視光を生成している。

各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば赤色を発光し正(+) に帯電する(Y、G d)BO $_3$ : E u  $^{3+}$ やY $_2$ O $_3$ : E u  $^{3+}$ 、緑色を発光し負( $^{-}$ )に帯電する $^{-}$  Z n  $_2$ S i O $_4$ : M n  $^{2+}$ 、青色を発光し正(+)に帯電するB a M g A l  $_{10}$ O $_{17}$ : E u  $^{2+}$ などが、例えば、非特許文献であるO p l u s E ( 1 9 9 6 年 2 月 N o . 1 9 5 p p 9 9  $^{-}$  1 0 0 ) などに開示されている。

また、これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃ 25 以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製されることが、例えば、

10

非特許文献である蛍光体ハンドブック(P219、225 オーム社)など に開示されている。

また、従来の蛍光体の赤色、緑色、青色の組み合わせにおいて、緑色のみが負(一)に帯電しており、そのため蛍光体上に蓄えられる電荷量が赤色、青色と大きく異なり、放電ミスが起こり易い。そこで、帯電量をなるべく赤色、青色に近づけるため正(+)帯電を有する $YBO_3$ :  $Tb \ Zn_2 SiO_4$ : Mn を混合して放電ミスをなくす例が、特開 2001-236893 号公報に開示されている。また、正(+)帯電を有する $BaA1_{12}O_{19}$ : Mn 、 $BaMgA1_{14}O_{23}$ : Mn と、同じく正(+)帯電を有する(Y、Gd) $BO_3$ : Tb、 $LaPO_4$ : Tb の組み合わせによって、放電特性や輝度劣化の改善を

しかしながら従来の蛍光体材料の組み合わせで、PDP中のXeガスを高 濃度化して高輝度なPDPを作製する場合、特に緑色蛍光体については、以 下に述べる課題がある。

図る例が、特開2003-7215号公報に開示されている。

青色にBaMgA 1 10 O 17: E u、緑色に Z n 2 S i O 4: M n、赤色に (Y、G d) B O 3: E u、 Y 2 O 3: E u の組み合わせで作製したパネルは、これらの蛍光体の内、青色蛍光体と赤色蛍光体の表面の電荷は正 (+) 帯電になっている。しかしながら、 Z n 2 S i O 4: M n からなる緑色蛍光体は、蛍光体の製造上 Z n O に対する S i O 2 の割合が、化学量論比 (2 Z n O / S i O 2)
 よりも多く (1. 5 Z n O / S i O 2) なっているため、 Z n 2 S i O 4: M n 結晶の表面が S i O 2 で覆われ、蛍光体表面が負 (-) に帯電する。一般に P D P において負 (-) に帯電している蛍光体と正 (+) に帯電している蛍光体とが混在していると、パネルの駆動時、特に全面点灯後に全面消去を行うと負 (-) 帯電の蛍光体上にのみマイナスの電荷が残り、表示のための電圧を印加した際、放電バラツキ、あるいは放電が発生しない放電ミスが発生するという課題がある。特に、これらの課題は、 P D P の輝度や効率を向上さ

10

15

3

せるために、放電ガス中のXeの量を5%以上にすると顕著になることがわかった。

また、特に緑色に使用されている Z  $n_2$  S i  $O_4$ : M n i d d e d

また、この場合でも、 $H_2O \& C_xH_y$ を吸着し易い $Z n_2S i O_4$ が存在するので、上述したように、放電中にパネル内に放出される $H_2O$ 、CO、 $CO_2$  あるいは $C_xH_y$ ガスによってMgOが劣化し、放電のばらつきや放電ミス等の放電特性の悪化が起こる。さらに、これらのガス& E & E

10

15

20

25

しかしながら、放電ガス中のXeの量が 5%を超えると(特に10%を超えると)、放電電圧が上昇し、それに伴って放電ミスや放電ばらつきが増加するという課題が発生する。また、この放電特性の劣化以外に、これらの緑色蛍光体の内、特にBaA $1_{12}O_{19}$ : Mn、BaMgA $1_{14}O_{23}$ : Mn は結晶系自体に欠陥が多く存在し、 $H_2$ Oや $C_x$ H,を吸着しやすい。また、LaPO $_4$ : Tbも結晶系内に $PO_4$ を有しているため、 $H_2$ Oや炭化水素( $C_x$ H,がスを吸着しやすい。そのため、パネルのエージング工程中に $H_2$ Oや $C_x$ H,がパネル内に放出され、これらのガスが蛍光体表面で化学反応を起こし、長時間のパネル点灯での輝度劣化が大きくなる。青色や緑色の輝度が劣化すると、全面白表示した時に色温度が低下し、画面が黄色っぱくなるというパネルの色ずれが起こる課題がある。

本発明はこのような課題に鑑みなされたもので、帯電をすべて正(+)にするとともに、 $H_2O$ 、CO、 $CO_2$ あるいは $C_xH_y$ の吸着や反応の少ない緑色蛍光体を備えたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

この目的を達成するために本発明は、一般式 $M_{1-x}A1_{12}O_{19}:Mn_x$ (ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種)を有する緑色蛍光体により緑色蛍光体層を構成したものである。すなわち、輝度が高く、E(+) 帯電を有し、水や炭化水素ガスと反応しにくい緑色蛍光体として、マグネト



プラムバイト結晶構造を有する $M_{1-x}A1_{12}O_{19}: Mn_x$ (Mは $Ca、Sr、Eu、Znのいずれか一種)と、イットリウムボレートあるいはイットリウムアルミネイト結晶構造を有する一般式(<math>Y_{1-a-y}Gd_a$ )( $Ga_{1-x}A1_x$ ) $_3$ (BO $_3$ ) $_4: Tb_y$ または( $Y_{1-a-y}Gd_a$ )( $Ga_{1-x}A1_x$ ) $_3$ (BO $_3$ ) $_4: Ce_y$ 、 $Tb_y$ 、一般式( $Y_{1-a-y}Gd_a$ )BO $_3: Tb_y$ 、一般式( $Y_{1-a-y}Gd_a$ ) $_3: Ce_y$ 、 $Y_{1-a-y}Gd_a$ ) $_3: Ce_y$   $Y_{1-a-y}Gd_a$ ) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 0。( $Y_{1-a-y}Gd_a$ 0。) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 0。( $Y_{1-a-y}Gd_a$ 1) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 1) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 1) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 1) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 1) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 2) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 3) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 3) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 3) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 4) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 5) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 7) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 8) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 8) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 9) $Y_{1-a-y}Gd_a$ 9

このような構成によれば、すべての蛍光体が正(+)帯電のため、蛍光体上に蓄えられる電荷がほぼ等しくなり、アドレス放電時の赤色、緑色、青色の放電ばらつきがなくなることで放電ミスがなくなる。また、これらの緑色蛍光体はA1、Y等の電子放出係数の高い材料を用い、また母体自身が水や炭化水素ガスの吸着量の少ない酸化物で構成されているため、Xeガスの量が5%以上のパネルでも放電電圧の上昇が少なく、Xe分圧を上昇させてもパネル駆動時のアドレス放電の電圧が上昇せずに、さらに放電ミスが少なくなる。

#### 図面の簡単な説明

10

15

20

図1は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるP DPの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図である。

図2は同PDPの画像表示領域の構造を示す斜視図である。

図3は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置のプロック図である。

図4は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるP DPの画像表示領域の構造を示す断面図である。

25 図 5 は同 P D P の 蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

5 図1は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるPDPの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図であり、図2は同PDPの画像表示領域の構造を示す斜視図である。なお、図1においては、表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。

10 図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101と、背面ガラス基板102とにより構成されている。前面ガラス基板101には、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104(N本目を示す場合はその数字を付す)とが形成され、背面ガラス基板102にはM本のアドレス電極107(M本目を示す場合はその数字を付す)が形成されている。前面ガラス基板107と背面ガラス基板102とは、斜線で示す気密シール層121によってシールされている。各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックス構成を有しており、表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。また、前面ガラス基板101と背面ガラス基板102とにより放電空間122が形成され、表示領域20123が形成される。

このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105及びMgO保護層106が配設された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109及び蛍光体層110R、110G、110Bが配設された背面パネルとが張り合わされ、この前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放

10

25

電ガスが封入された構成である。PDP100は図3に示すPDP駆動装置150に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成している。

プラズマディスプレイ装置の駆動時には、図3に示すように、PDP100の各電極に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を接続している。コントローラ152の制御に従い、点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極104とアドレス電極107とに電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行った後に、表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う構成である。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯するもので、この各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

次に、上述したPDP100について、その製造方法を説明する。

前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず各N本の表示電極103 15 及び表示スキャン電極104(図2においては各2本のみ表示している。) を交互にかつ平行にストライプ状に形成した後、その電極を誘電体ガラス層 105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106 を形成することによって作製される。表示電極103及び表示スキャン電極 104は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷 20 により塗布した後、焼成することによって形成される。

誘電体ガラス層 105 は、酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度で所定時間、例えば 560 で 20 分焼成することによって、所定の層の厚み(約  $20\mu$  m)となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば PbO (70wt%)、 $B_2O_3$  (15wt%)、 $SiO_2$  (10wt%)、及び  $A1_2$   $O_3$  (5wt%) と有機バインダー ( $\alpha$ -ターピネオールに 10%のエチルセ

20

25

ルローズを溶解したもの)との混合物が使用される。ここで、有機パインダーとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に、樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機パインダーに分散剤、例えばグリセルトリオレエートを混入させてもよい。

MgO保護層106は、酸化マグネシウム (MgO) からなるものであり、例えばスパッタリング法やCVD法 (化学蒸着法) によって所定の厚み (約 $0.5\mu m$ ) となるように形成される。

背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布して誘電体ガラス層108が形成され、同じく酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含む感光性ペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後、焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル(単位発光領域)毎に区画される。

図4は、PDP100の断面図である。図4に示すように、隔壁109の間隙寸法Wは、一定値、例えば32インチ~50インチのHD-TVの場合は130 $\mu$ m~240 $\mu$ m程度に規定される。そして、隔壁109と隔壁109の間の溝に、赤色蛍光体層110Rとして表面が正(+)帯電している酸化イットリウム系赤色蛍光体(R)の蛍光体層が形成され、青色蛍光体層110Bとして表面が正(+)帯電している青色蛍光体(B)の蛍光体層が形成されている。さらに、緑色蛍光体層110Gとしては、表面が正(+)帯電しているマグネトプラムバイト系結晶を有するCaA1 $_{12}$ O $_{19}$ : Mn、SrA1 $_{12}$ O $_{19}$ : Mn、EuA1 $_{12}$ O $_{19}$ : Mn、ZnA1 $_{12}$ O $_{19}$ : Mnの緑色蛍光体と、同じく正(+)帯電を有する( $Y_{1-x}$ Gd $_x$ )BO $_3$ : Tb、( $Y_{1-x}$ Gd $_x$ )

10

15

20

25

(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Tb、(Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>) (Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Tb、(Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>) (Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Ce、Y<sub>3</sub>(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: Tbのイットリア含有のアルミン酸塩系の緑色蛍光体とを混合した蛍光体粒子を用いている。

これらの蛍光体層は、各蛍光体粒子を用い有機パインダーによりペースト状とした各蛍光体インキを隔壁内に塗布し、これを500℃程度の温度で焼成して有機パインダーを焼失させ、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bを形成している。この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みしは、各色蛍光体粒子の平均粒径の8~25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度(発光効率)を確保するために、蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚みを保持することが望ましい。それ以上の厚みの場合、蛍光体層の発光効率はほとんど飽和してしまうとともに、放電空間122の大きさを十分に確保できなくなるからである。

このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介在させ、これを例えば450℃程度で15分間焼成して気密シール層121を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空、例えば、1.1×10<sup>-4</sup> Paに排気した後、放電ガス、例えば、He-Xe系、Ne-Xe系、He-Ne-Xe系、Ne-Kr-Xe系等の不活性ガスをXeの分圧5%以上で所定の圧力(50~80KPa)で封入することによってPDP100が作製される。次にこのパネルを放電電圧175V、放電周波数200KHzの条件下で5時間のエージングを行い完成させる。

10

15

20

25

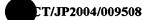


図 5 は、蛍光体層 1 1 0 R、 1 1 0 G、 1 1 0 Bを形成する際に用いるインキ塗布装置 2 0 0 の概略構成図である。図 5 に示すように、インキ塗布装置 2 0 0 は、サーバ 2 1 0、加圧ポンプ 2 2 0、ヘッグ 2 3 0を備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ 2 1 0 から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ 2 2 0 によりヘッグ 2 3 0 に加圧されて供給される。ヘッグ 2 3 0 にはインキ室 2 3 0 a 及びノズル 2 4 0 が設けられており、加圧されてインキ室 2 3 0 a に供給された蛍光体インキは、ノズル 2 4 0 から連続的に吐出されるように構成されている。このノズル 2 4 0 の口径 D は、ノズルの目づまり防止のため、3 0  $\mu$  m 以上で、かつ塗布の際の隔壁からのはみ出し防止のために隔壁 1 0 9間の間隔 W(約 1 3 0  $\mu$  m  $\sim$  2 0 0  $\mu$  m)以下にすることが望ましく、通常 3 0  $\mu$  m  $\sim$  1 3 0  $\mu$  m に設定される。

ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500~50000CPの範囲に保たれている。

なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その 攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、 インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、 金属材料を機械加工ならびに放電加工することによって作製されたものであ る。

また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法及び蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法などの種々の方法を利用することができる。

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダー、溶媒とが混合されて、1500~50000センチポアズ(CP)となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤(0.1~5wt%)等を添加してもよい。

5 この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y,Gd)_{1-1}BO_3$ :  $Eu_x$ 、または $Y_{2-x}O_3$ :  $Eu_x$ で表される好ましい化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、0.  $0.5 \le X \le 0$ . 20 の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

緑色蛍光体としては、表面が正に帯電した結晶構造が安定したマグネトプ : ラムバイト系の一般式M₁-xA1₁2O₁9: Mnx(ただし、MはCa、Sr、E u、Znの内のいずれか一種で、aの好ましい範囲は0. 0  $1 \le a \le 0$ . 015 6) よりなる蛍光体、あるいはイットリア系あるいはアルミニウム含有のイ ットリア系である (Y<sub>1-a-v</sub>Gd<sub>a</sub>) BO<sub>3</sub>: Tb<sub>v</sub>、 (Y<sub>1-a-v</sub>Gd<sub>a</sub>) (Ga<sub>1-x</sub>Al  $_{x}$ )  $_{3}$  (BO $_{3}$ )  $_{4}$ : Tb $_{y}$ , (Y $_{1-a-y}$ Gd $_{a}$ ) (Ga $_{1-x}$ Al $_{x}$ )  $_{3}$  (BO $_{3}$ )  $_{4}$ : Ce $_{y}$ , Tb<sub>y</sub>、Y<sub>3</sub>(Ga<sub>1-x</sub>A1<sub>x</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Tbで表される化合物及びこれら混合物よ りなる蛍光体が用いられる。ここでGaに対するAlの置換量x、Yに対す 20 るGdの置換量a、Yに対するTbの置換量yはそれぞれ、0.1≤x≤1.  $0, 0 \le a \le 0.9, 0.02 \le y \le 0.4$ の範囲となることが好ましい。 青色蛍光体としては、Ba<sub>1-x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu<sub>x</sub>、またはBa<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>y</sub> MgA1,00,7: Euxで表される化合物が用いられる。Ba1-xMgA110017: Eux、Ba1-x-vSrvMgAl10O17: Euxは、その母体材料を構成するBa 25 元素の一部がEuあるいはSrに置換された化合物である。ここで、Ba元

25

素に対するE u 元素の置換量Xは0.03 $\leq X$  $\leq$ 0.2が望ましく、yは0.1 $\leq$ y $\leq$ 0.5の範囲となることが好ましい。

これらの蛍光体の合成方法については後述する。蛍光体インキに調合されるバインダーとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い(インキの0.1~10wt%を混合)、溶媒としては、αーターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダーとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧 10 焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。次にこれらの蛍光 体粒子の製造について述べる。

まず青色蛍光体について述べる。

最初にBa<sub>1-x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu<sub>x</sub>の青色蛍光体ついて述べる。

次に水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレープなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高圧容器中で所定温度(100~300C)、所定圧力(0.2~10 MPa)の下で水熱合成(12~20 時間)を行い蛍光体粉体を作成する。

次に、この粉体を還元雰囲気下(例えば水素を 5%、窒素を 95%含む雰囲気)で、所定温度、所定時間(例えば、1350%で2時間)焼成し次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体  $Ba_{1-x}MgA1_{10}O_{17}$ :  $Eu_x$ を得ることができる。次に水や炭化水素系ガスの吸着サイトを減少させるために、酸素 - 窒素中 700% -1000% でアニールすることにより Eu の 2 価の一部を 3 価にして酸素欠陥を取り除く処理をする。

また、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する 噴霧法によっても青色蛍光体を作製することができる。

次にBa<sub>1-x-v</sub>Sr<sub>v</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu<sub>x</sub>の青色蛍光体について述べる。

- 10 この蛍光体は、上述した B a 1-x M g A 1 10 O 17: E u x と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。原料として、水酸化バリウム B a (O H) 2、水酸化ストロンチウム S r (O H) 2、水酸化マグネシウム M g (O H) 2、水酸化アルミニウム A 1 (O H) 3、水酸化ユーロピウム E u (O H) 2を必要に応じたモル比となるように秤量する。これらをフラックスとしての A 1 F 3 と共に混合し、所定の温度(1 3 0 0~1400℃)と焼成時間(12~20時間)を経ることにより、M g、A 1を4価のイオンで置換した B a 1-x-y S r y M g A 1 10 O 17: E u x を得ることができる。この方法により、蛍光体粒子の平均粒径は、0.1~3.0 μ m 程度のものが得られる。
- 20 次にこれを例えば水素 5 %、窒素 9 5 %の還元雰囲気下で所定の1000 ~1600℃の温度で2時間焼成した後、空気分級機によって分級して蛍光 体粉を作製する。次にこれを水や炭化水素系ガスの吸着サイトをなくすため に、酸素 - 窒素中700~1000℃でアニールし、Euの2価の1部を3 価にして酸素欠陥を取り除く。
- 25 なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、B a、Sr、Mg、Al、Eu等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属ア

10

**1**5

20

25



ルコキシド、やアセチルアセトン等を用いて、蛍光体を作製することもできる。

次に、 $M_{1-a}Al_{12}O_{19}:Mn_a$ 、( $Y_{1-x}Gd_x$ ) $Al_3$ ( $BO_3$ ) $_4:Tb$ の緑色 蛍光体について説明する。

まず、マグネトプラムバイト結晶系の $M_{1-a}A1_{12}O_{19}$ :  $Mn_a$  (Mは、Ca、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種)について述べる。発光物質であるM nは、Mと置換するため、前記化学式は、 ( $M_{1-a}Mn_a$ )  $A1_{12}O_{19}$  と記述される。ここで固相法で作製する場合の原料である、酸化カルシウム(CaO)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化ユーロピウム ( $Eu_2O_3$ )、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化アルミニウム ( $A1_2O_3$ )、発光物質である炭酸マンガン ( $MnO_2$ ) をその組成が ( $M_{1-a}Mn_a$ )  $A1_{12}O_{19}$  となるように、必要に応じた酸化物のモル比とaの値を決めて配合し、次に、少量のフラックス ( $A1F_3$ 、 $NH_4F$ ) とこれらの配合物を混合する。次に、これを  $950\sim130$  0 で空気中で 2 時間焼成する。次に、これを 8 集物がほぐれる程度に軽く粉砕後、これを 8 実中あるいは 8 電素 8 一水素 8 中  $900\sim1200$  で焼成し、これを 8 の 8 で 8 の 8 の 8 の 8 の 8 るいは 8 表 8 るいは 8 表 8 の 8

また、イットリウム系緑色蛍光体を作製する場合は、マグネトプラムバイト系と同様にして、原料となる酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )、酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ )、酸化ガリウム( $Ga_2O_3$ )、酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )、酸化硼素( $B_2O_3$ )、及び発光物質である酸化テルピウム( $Tb_2O_3$ )をそれぞれの蛍光体の組成に応じて、配合し、少量のフラックスと共に混合した後、 $900\sim1300$ で空気中で4時間焼成する。次に、これを凝集物がほぐれる程度に軽く粉砕した後、これを窒素中あるいは窒素-水素中で $900\sim1200$ で焼成し、これを粉砕した後、水や炭化水素ガスの吸着サイトを

10

15

20

25

低減するため、酸素あるいは酸素 - 窒素中で500~900℃でアニールして酸素欠陥を取り除き、正に帯電する緑色蛍光体を作製する。

次に(Y、Gd)」、BO3: Eurの赤色蛍光体について説明する。

混合液作製工程において、原料である硝酸イットリウム $Y_2$ ( $NO_3$ ) $_3$ と水 硝酸ガドリニウムG  $d_2$ ( $NO_3$ ) $_3$ とホウ酸 $H_3$   $BO_3$  と硝酸ユーロピウムE  $u_2$  ( $NO_3$ ) $_3$ を混合し、モル比が1-X:2:X( $0.05 \le X \le 0.20$ )(YとG d の比は65 対35)となるように混合する。次にこれを空気中で $1200 \sim 1350$  C C C で 2 時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。赤色は空気中で焼成しているため、酸素 - 窒素中でアニールしなくても酸素欠陥が比較的少ないが、分級工程で欠陥が生じることがあり、アニールすることが好ましい。

次に $Y_{r,x}O_{s}$ :  $Eu_{x}$ の赤色蛍光体ついて説明する。

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2$ ( $NO_3$ ) $_3$ と 硝酸ユーロピウム $Eu_2$ ( $NO_3$ ) $_3$ とを混合し、モル比が2-X:X(0.05  $\le X \le 0.30$ )となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。 次に、水和工程において、この水溶液に対して例えばアンモニア水溶液などの塩基性水溶液を添加し水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレープを用いて高圧容器中で温度  $100 \sim 300 \, \mathbb{C}$ 、圧力 $0.2 \sim 10 \, \mathrm{MPa}$ の条件下で $3 \sim 12 \, \mathrm{Hll}$ 水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行い、所望の $Y_{2-x}O_3: Eu_x$ が得られる。

次に、この蛍光体を空気中で1300~1400℃で2時間アニールした 後分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は、 粒径が0.1~2.0μm程度となり、かつその形状が球状となる。この粒 径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。なお、こ



れら赤色蛍光体は空気中で焼成するため、酸素欠陥が少なくしたがって、水 や炭化水素系ガスの吸着も少ない。

上述のように、本発明においては、緑色蛍光体として、表面が正に帯電した $M_{1-a}A1_{12}O_{19}$ :  $Mn_a$ 、(Mは、Ca、Sr、Eu、Znのいずれか一種)のアルミニウムを含有するマグネトプラムバイト系の緑色蛍光体と、同じく正(+)帯電を有する( $Y_{1-x}Gd_x$ )BO $_3$ : Tb、( $Y_{1-x}Gd_x$ )A1 $_3$ (BO $_3$ ) $_4$ : Ce、Tb、 $Y_3A1_3Ga_2O_{12}$ : Tbのイットリア含有の緑色蛍光体を用いている。

特に、従来のZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn緑色蛍光体は、負に帯電しているため、 32 蛍光体工程中でノズルの目づまりが起こりやすく、また緑色を発光させた時 の輝度は低下する傾向があった。しかしながら、本発明における緑色蛍光体 を使用すれば、蛍光体塗布工程中でのノズルの目づまりがなく、またパネル の色ずれや輝度劣化及びアドレス放電ミスもなく、白表示の輝度も向上させ ることができる。

15 以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価した。上記実施の 形態に基づく蛍光体サンプルを作製し、そのサンプルを用いたPDPをプラ ズマディスプレイ装置に適用し性能評価実験を行った。

作製した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち(リプピッチ $150\mu$ mのHD-TV仕様)、誘電体ガラス層の厚みば $20\mu$ m、

20 MgO保護層の厚みは 0.5 μm、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は 0.08 mmとなるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを 5 %以上 9 0 %以下で混合したガスであり、放電ガスとして 6 6.5 KP a の圧力で封入したものである。

それぞれのPDPに用いた蛍光体サンプルの組み合わせの一覧を表1に示 25 す。

【表1】



	17	<del></del>	
試料 番号	緑色蛍光体の種類と組合せ	青色蛍光体の種類	赤色蛍光体の種類
1	$Ca_{1-a}$ ( $Ga_{1-x}Al_x$ ) <sub>12</sub> O <sub>19</sub> : $Mn_a$ a=0.01, x=0.5	BaMgAì <sub>10</sub> O <sub>17</sub> : Eu	(Y, Gd) BO₃∶Eu
2	Sr <sub>1-a</sub> (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>12</sub> O <sub>19</sub> : Mn <sub>a</sub> a=0.02, x=1.0	n	11
3	Eu <sub>1-a</sub> (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>12</sub> O <sub>19</sub> : Mn <sub>a</sub> a=0.04, x=1.0	11	11
4	Mg <sub>1-a</sub> (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Mn <sub>a</sub> a=0.03, x=0.5	"	"
5	Zn <sub>1-a</sub> (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Mn <sub>a</sub> a=0.03, x=1	(Ba, Sr) MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu	Y₂O₃ : Eu
6	Sr <sub>1-a</sub> (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Mn <sub>a</sub> a=0.03, x=1	11	11
7	武料番号 1 と (Y <sub>1-a-</sub> ,Gd <sub>a</sub> ) (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : Tb <sub>y</sub> a=0, x=0.1, y=0.02 の混合 (比率 45:55)	11	11
8	試料番号 2 と (Y <sub>1-a-y</sub> Gd <sub>a</sub> ) (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : Tb <sub>y</sub> a=0.5, x=0.5, y=0.3 の混合 (比率 45:50)	"	n
9	試料番号3と (Y <sub>1-a-y</sub> Gd <sub>a</sub> ) (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : Ce <sub>y</sub> , Tb <sub>y</sub> a=0.9, x=1, y=0.02の混合 (比率 50:50)	"	11
10	試料番号 4 と (Y <sub>1-a-y</sub> Gd <sub>a</sub> ) (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : Tb <sub>y</sub> a=0, x=1, y=0.4 の混合 (比率 40:60)	"	11
11	試料番号 5 と (Y <sub>1-a-y</sub> Gd <sub>a</sub> ) (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : Tb <sub>y</sub> a=0.5, x=0.8, y=0.1 の混合(比率 40:60)	"	"
12	試料番号 6 と (Y <sub>1-y</sub> ) <sub>3</sub> (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Tb, x=1, y=0.03 の混合(比率 30:60)	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> : Eu	(Y, Gd) BO₃∶Eu
13	試料番号4と (Y <sub>1-a-y</sub> Gd <sub>a</sub> ) BO <sub>3</sub> : Tb <sub>y</sub> a=0.5, y=0.03の混合(比率40:60)	"	n
14*	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn と (Y <sub>1-a-y</sub> Gd <sub>a</sub> ) (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : Tby a=0.5, x=1, y=0.03 の混合 (比率 50:50)	))	11
15*	BaAl <sub>12</sub> O <sub>17</sub> : Mn と (Y <sub>1-a-y</sub> Gd <sub>a</sub> ) (Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : Tb a=0.5, x=1, y=0.03 の混合 (比率 50:50)	11	"
16*	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn	11	"
17*		1)	7,1
18*		11	11
19*	BaAlaQaa : Mn E	11	11.

10

15

20





# \*試料番号14~19は比較例

サンプル1~6の蛍光体粒子には、緑色蛍光体として正に帯電するマグネトプラムバイト系のMA1 $_{12}O_{19}$ : Mn(ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種)を、青色蛍光体としてBaMgA1 $_{10}O_{17}$ : Euあるいは(Ba、Sr)MgA1 $_{10}O_{17}$ : Euを、そして赤色蛍光体として(Y、Gd)BO $_3$ : Euあるいは、Y $_2O_3$ : Euを用いた。また、それぞれのa、xの値及びMの種類も表1に示す。

サンプル7~13の蛍光体粒子には、緑色蛍光体として正に帯電するマグネトプラムバイト系の $M_{1-a}A1_{12}O_{19}$ :  $Mn_a$  (ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種)とイットリア系の( $Y_{1-b-y}Gd_b$ )( $Ga_{1-x}A1_x$ ) $_3$  ( $BO_3$ )  $_4$ :  $Tb_y$ 、 ( $Y_{1-b-y}Gd_b$ )  $_3$  ( $Ga_{1-x}A1_x$ )  $_5O_{12}$ :  $Ce_y$ 、 $Tb_y$  及び( $Y_{1-b-y}Gd_b$ ) $BO_3$ :  $Tb_y$  との混合蛍光体を、青色蛍光体として(Ba、Sr)  $MgA1_{10}O_{17}$ : Eu あるいは、 $BaMgA1_{10}O_{17}$ : Eu を、赤色蛍光体としてY $_2O_3$ : Eu あるいは(Y、Gd) $BO_3$ : Eu を用いた。また、それぞれのa、x、x, y の値及びy の種類を表y に示す。

これらのサンプルに対して以下の実験を行った。

#### (実験1)

作製されたサンプル1~13及び比較サンプル14~19の緑色蛍光体に 25 ついて、還元鉄紛に対する帯電量を調べるブローオフ法を用いてその帯電量 を測定した(照明学会誌 第76巻第10号 平成4年 PP16~27)。



その結果 $Z n_3 S i O_4$ : M n が含まれるサンプル14、16は、負に帯電しているがそれ以外のサンプルは正の帯電であることが明確となった。

#### (実験2)

作製したパネル中の蛍光体(青、緑、赤)を取り出し、水、CO、CO。 あるいは炭化水素の吸着量をTDS(昇温脱離ガス質量分析法)にて測定した。試料は作製したパネル内の蛍光体100ミリグラム(mg)を採取し、それを室温から600℃まで昇温して、出てきた水及び炭化水素系ガスの総量を測定し、サンプル1の水及び炭化水素系ガスの量を1と規格化し、サンプル2~19の水及び炭化水素系ガスの量とを相対比較した。

#### 10 (実験3)

5

パネル製造工程後のパネルの輝度(全白、緑、青、赤)及び色温度を輝度 計を用いて測定した。

## (実験4)

パネルを点灯した時の全白表示時の輝度劣化、色温度測定は、PDPに電15 圧185V、周波数200kHzの放電維持パルスを1000時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度色温度を測定し、そこから輝度劣化変化率(<〔印加後の輝度-印加前の輝度〕/印加前の輝度>\*100)と色温度の変化率を求めた。また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1ヶ所でもあればありとしてい20 る。

これら実験1~4の緑色の輝度及び輝度劣化変化率、アドレスミスの有無 についての結果を表2に示す。

表 2 に示すように、比較サンプル 1 4~1 9 の緑色蛍光体は、サンプル 1 4が、Z n<sub>2</sub>S i O<sub>4</sub>: M n と (Y、G d) B O<sub>3</sub>: T b の組み合わせ、サンプ 25 ル 1 5 が B a A l<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: M n と (Y、G d) B O<sub>3</sub>の組み合わせ、サンプル 1 6 が Z n<sub>2</sub>S i O<sub>4</sub>: M n のみ、サンプル 1 7 が B a M g A l<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: E u、



Mnのみ、サンプル18がBaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Mnのみ、サンプル19がBaAl<sub>12</sub>O<sub>17</sub>: MnとLaPO<sub>4</sub>: Tbの組み合わせであり、青色蛍光体にBaSrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Euを使用したサンプルである。そのためこれらの蛍光体に水や炭化水素ガスが多く吸着している。特に、水の吸着が本発明の実施の形態と比較して2~3倍多く、絶対量は水の1/5~1/10であるが、炭化水素ガスも2~3倍多くなっている。

したがって、比較例 $14\sim19$ は放電中に緑色や青色の輝度が大きく低下し、Xe分圧が10%を超えると特にアドレスミスが多発する。特に、サンプル14、16は緑色にZn $_2S$ i $O_4$ : Mnを使用しているため、水や炭化水素系ガスの吸着が多く、アドレスミスとともに紫外線(147nm)や放電維持パルスによる輝度劣化が特に大きい。



# 【表2】

試料番号	安光 及 炭化 炭化 吸着 (100r 試料番	び 〈素の 量比 ng中) 引を	18 1	# 000 パネ	200kl 結間後の ルの 率(%)		185V, 200kHzの 放電維持パレス 1000時間印加後の 緑色の輝度変化率 (%)		<u>.</u> න	アドレス放電時の アドレスミス 及びノズルの 目づまりの有無				
	水	炭化 水素	Xe 5%	Xe 10%	Xe 20%	Xe 60%	Xe 5%	Xe 10%	Xe 20%	Xe 60%	Xe 5%	Xe 10%	Xe 20%	Xe 60%
1	1	1	-24	-23	-22	-25	-21	-2	-1.9	-24	なし	なし	なし	なし
2	1.5	1.4	-3.5	-3.3	-3.1	-3.5	-3.1	-3,1	-2.9	-3.2	11	11	11	11
3	0.8	0.5	-2.3	-21	-22	-23	-2.1	-2.0	-20	-22	11	11	11	11
4	1.1	1.1	-2.6	-25	-2.6	-2.8	-2.4	-23	-2.4	-2.6	11	11	7	"
5	0,8	0.7	-2.4	-23	-22	-2.5	-2.3	-2.1	-2.1	-2.3	11	11	11	11
6	0.9	0,8	-2.6	-25	-2.5	-2.7	-24	-2.3	-23	-2.5	11	11	11	11
7	0.8	0.7	-22	-24	-21	-25	-2	-2.2	-2.0	-23	11	11	11	n
8	1.2	1.1	-3	-29	-2.8	-3.2	-28	-2.7	-2.6	-3.0	11	11	11	11
9	0.6	0.5	-1.9	-1.8	-1.7	-2	-1.7	-1.6	-1.5	-1.8	11	"	11	11
10	0.7	0.8	-2.1	-2	-2	-2.2	-2	-1.9	-1.8	-2.1	11	11	11	"
11	0.6	0.7	-2	-2	-21	-2.8	-1.9	-1.7	-1.8	-23	11	11	11	11
12	0.7	0.6	-2.1	-1.9	-2	-22	-1.9	-1.7	-1.8	-2	11	11	11	11
13	0.9	0.8	-23	-22	-22	-25	-21	-2	-2.1	-2	11	11	"	"
14*	2.5	2.7	-4.1	-4	-3.8	-3.5	-4	-28	-3.5	-3.3	あり	あり	あり	あり
15*	2.5	2.6	-4.6	-4.5	-4.3	-4.1	-4.3	-4.2	-4.1	-3.9	なし	"	11	"
16*	2.9	2.8	-4.8	-4.6	-4.7	-4.5	-4.5	-4.3	-4.6	-4.2	あり	"	))	11
17*	3.5	3.7	-5.4	-5.3	-5.3	-5.2	-5.2	-5	-5.1	-5.1	なし	11	11	11
18*	4.5	4.8	-5,9	-5.6	-5.5	-5.1	-5.5	-5.2	-5	-5	11	11	11	11
19*	4.3	4.1	-5.1	-5.2	-5.3	-5	-4.9	-5	-5,1	-4.8	"	))	11	"

\*試料番号14~19は比較例

これに対し、サンプル1~13の緑色、青色、赤色の組み合わせパネルは すべて、紫外線(147nm)や維持放電パルスによる各色の輝度変化率が 5 少なく、色温度の低下やアドレスミスあるいは蛍光体塗布時のノズルの目づ まりもない。これは、従来の水や炭化水素が吸着し易い緑色蛍光体に変えて、A1を含有するマグネトプラムバイト結晶構造の $M_{1-a}A1_{12}O_{19}$ :  $Mn_a$ あるいは、YまたはA1を含有するイットリア系の( $Y_{1-b-y}Gd_b$ )( $Ga_{1-x}A1_x$ ) $_3$ ( $BO_3$ )  $_4$ :  $Tb_y$ 、( $Y_{1-b-y}G_d$ ) $_3$ ( $Ga_{1-x}A1_x$ ) $_5O_{12}$ :  $Ce_y$ 、 $Tb_y$ 、( $Y_{1-b-y}Gd_b$ ) $BO_3$ :  $Tb_y$ を単独または混合して使用することによる。すなわち、パネル中の水や炭化水素の発生が抑制され、特にパネル中のXe ガスの分圧が多い時でも、放電による輝度劣化やMgOの変質によるアドレスミスをなくすことができる。

#### 10 産業上の利用可能性

5

以上述べてきたように本発明によれば、各色蛍光体結晶の帯電状態を正にし、特に緑色蛍光体に水分や炭化水素の吸着の少ないA1や、Yを母体とするマグネトプラムバイト系やイットリア系の蛍光体粒子で緑色蛍光体を構成することによって、パネル中のXe分圧が高くなっても、パネルの輝度及び色温度の低下がなく、アドレスミスのない、信頼性の高いパネルを実現することができるので、大画面表示装置などに有用である。



#### 23

# 請求の範囲

- 2.1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体が、一般式M<sub>1-x</sub>A l<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Mn<sub>x</sub>(ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種)
   よりなる蛍光体と、一般式(Y<sub>1-a-y</sub>Gd<sub>a</sub>)(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Tb<sub>y</sub>または(Y<sub>1-a-y</sub>Gd<sub>a</sub>)(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Ce<sub>y</sub>、Tb<sub>y</sub>よりなる蛍光体との混合蛍光体であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
- 3.1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対 
   応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発 
   光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体が、一般式 $M_{1-x}A$ 
   $1_{12}O_{19}: Mn_x$ (ただし、MはCa、Sr、Eu、Zn o 内のいずれか一種) 
   よりなる蛍光体と、一般式( $Y_{1-a-y}Gd_a$ ) $BO_3: Tb_y$ よりなる蛍光体との 
   混合蛍光体であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

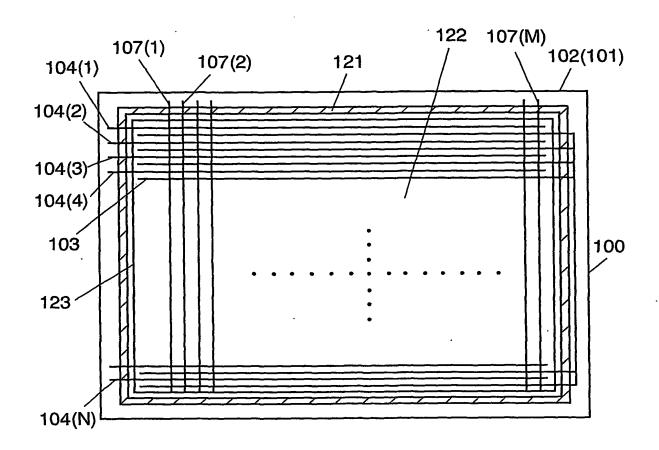




- 4. 1 色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体が、一般式 $M_{1-x}A$   $1_{12}O_{19}: Mn_x$ (ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種)よりなる蛍光体と、一般式( $Y_{1-a-y}Gd_a$ ) $_3$ ( $Ga_{1-x}A1_x$ ) $_5O_{12}: Tb_y$ よりなる蛍光体との混合蛍光体であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
- 5. 一般式 $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ (ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種)において、0.  $01 \le x \le 0.$  06であることを特徴とする請求項 $1 \sim 4$ のいずれかに記載のプラズマディスプレイ装置。



1/5 FIG. 1



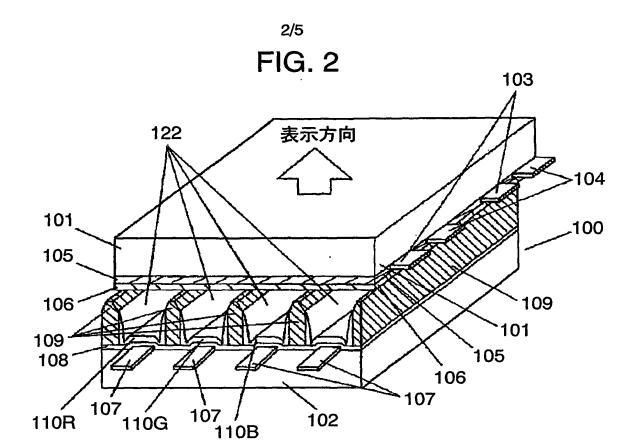
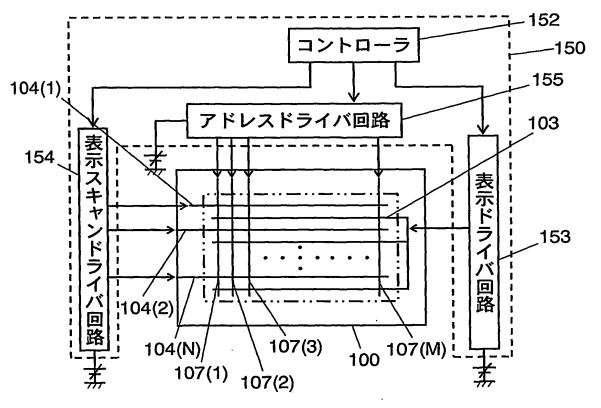


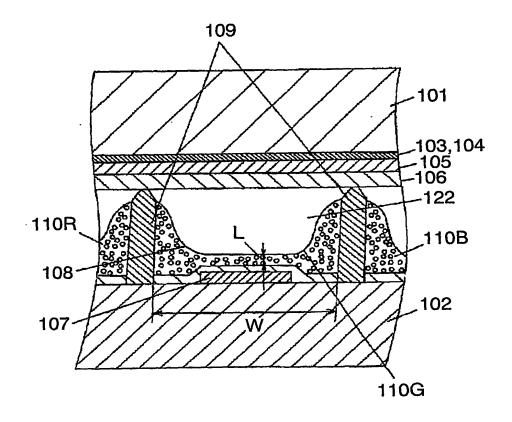
FIG. 3



**BEST AVAILABLE COPY** 

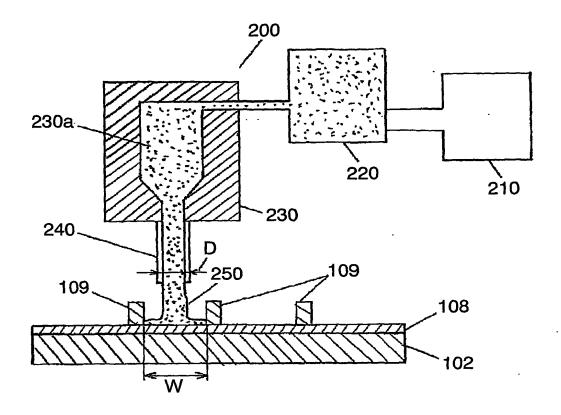


<sup>3/5</sup> FIG. 4





4/5 FIG. 5





5/5

# 図面の参照符号の一覧表

- 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 102 背面ガラス基板
- 103 表示電極
- 104 表示スキャン電極
- 105 誘電体ガラス層
- 106 MgO保護層
- 107 アドレス電極
- 108 誘電体ガラス層
- 109 隔壁
- 110R 蛍光体層(赤)
- 110G 蛍光体層(緑)
- 110B 蛍光体層(青)
- 122 放電空間
- 150 PDP駆動装置
- 152 コントローラ
- 153 表示ドライバ回路
- 154 表示スキャンドライバ回路
- 155 アドレスドライバ回路
- 200 インキ塗布装置
- 210 サーバ
- 220 加圧ポンプ
- 230 ヘッダ
- 230a インキ室
- 240 ノズル



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009508

		PCT/JPZ	004/009508				
A. CLASSIFIC Int.Cl7	ATION OF SUBJECT MATTER H01J11/02						
According to Inte	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
	B. FIELDS SEARCHED						
Minimum docum Int.Cl7	entation searched (classification system followed by cla	ssification symbols)					
int.CI.	но1J11/02						
	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched						
			1994-2004 1996-2004				
Electronic data b	ase consulted during the international search (name of d	ata base and, where practicable, search ter	ms used)				
C DOCUMENT	TO CONTINUE TO DE DEL ENAME						
	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where app JP 2001-288465 A (Matsushita		Relevant to claim No.				
Ŷ	Industrial Co., Ltd.),	FIEGULIC	1,5 2-4				
	16 October, 2001 (16.10.01), Claim 1; all drawings						
	& US 6423248 B						
	.Claim 1; all drawings						
х	JP 3373119 B2 (Fujifilm Arch	Co., Ltd.),	1				
	22 November, 2002 (22.11.02), Par. No. [0016]; all drawings						
	(Family: none)						
Y	JP 2001-335777 A (Toshiba Co	rp.),	2				
	04 December, 2001 (04.12.01),						
	Claims 1, 2; all drawings & US 2002/0041145 A1	·					
	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
"A" document d	gories of cited documents: efining the general state of the art which is not considered	"T" later document published after the inte- date and not in conflict with the applica	tion but cited to understand				
"E" carlier appli	icular relevance cation or patent but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the c	laimed invention cannot be				
filing date "L" document w	rhich may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or cannot be considered step when the document is taken alone	lered to involve an inventive				
cited to esta	ablish the publication date of another citation or other on (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive	step when the document is				
	ferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ublished prior to the international filing date but later than	combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the					
the priority date claimed "&" document member of the same patent family							
	d completion of the international search	Date of mailing of the international search					
22 Sept	tember, 2004 (22.09.04)	12 October, 2004 (1	2.10.04)				
Name and mailin	ng address of the ISA/	Authorized officer	<del></del>				
	se Patent Office	•					
Facsimile No.		Telephone No.					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/009508

		2004/009500
C (Continuation).	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<pre>JP 2002-279907 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 27 September, 2002 (27.09.02), Par. No. [0039]; all drawings &amp; US 2002/0113542 A1</pre>	3
Y	JP 2003-142005 A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claim 4; all drawings & US 2003/0085853 A1	4
A	<pre>JP 2001-172623 A (Toshiba Corp.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claim 2; all drawings (Family: none)</pre>	1,5
A	JP 2001-172696 A (Hitachi, Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims 1, 2; all drawings (Family: none)	2
A	<pre>JP 2003-96448 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03),</pre>	2
	Claims 1, 2; all drawings (Family: none)	
A .	JP 2002-121551 A (Hitachi, Ltd.), 26 April, 2002 (26.04.02), Claims 1, 14; all drawings & US 2002/0063511 Al	4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/009508

Box No. II	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)
1. Cla	tional search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons: aims Nos.: cause they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
he	aims Nos.: cause they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an tent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Cl be	aims Nos.: cause they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box No. III	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)
	ational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
1. 🔀 🛕	s all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable
2.	laims.  s all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of my additional fee.
3. 🔲 A	as only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is estricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark o	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  No protest accompanied the payment of additional search fees.



International application No.

PCT/JP2004/009508

# Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

For the reasons stated below, this international application contains four inventions which do not satisfy the requirement of unity of invention.

Main Invention: Claim 1 and a part of claim 5 depending on claim 1 Second Invention: Claim 2 and a part of claim 5 depending on claim 2 Third Invention: Claim 3 and a part of claim 5 depending on claim 3 Fourth Invention: Claim 4 and a part of claim 5 depending on claim 4

Having been carried out on claim 1 and a part of claim 5 depending on claim 1 as "the invention first mentioned in the claims (main invention)", the international search has revealed that the technical feature of the main invention is not novel since it is disclosed as a prior art in document JP 2001-288465 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), claim 1 and all drawings, and document & US 6423248 B, claim 1 and all drawings.

Consequently, the technical feature of the main invention cannot be considered as "a special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Since "(apparent) special technical features" of the second invention, the third invention and the fourth invention in comparison with the above-mentioned prior art are different from one another, it cannot be considered that there is a technical relationship among the second invention, the third invention and the fourth invention involving one or more of the same or corresponding special technical features.



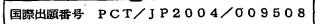
	国際調査報告	国際出願番号	PCT/JP200	4/009508
A. 発明の履 Int.Cl <sup>7</sup> H01J1	『する分野の分類(国際特許分類(IPC)) 1/02			
	Tった分野 公小限資料(国際特許分類(IPC)) 1/02		,	
日本国実用新 日本国公開実 日本国登録実	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの 案公報 1922-1996年 用新案公報 1971-2004年 用新案公報 1994-2004年 案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用	目した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用間	香)	
C. 関連する 引用文献の カテゴリー*	ると認められる文献 	きは、その関連する	る箇所の表示	関連する調水の範囲の番号
X	JP 2001-288465 A (松下 2001. 10. 16, 【請求項1】, 全 & US 6423248 B, Clai	電器産業株式会社 図		1, 5 2-4
x	JP 3373119 B2(富士フイル 2002.11.22,【0016】,全			1
Y	JP 2001-335777 A(株式 2001.12.04,【請求項1,2】, & US 2002/0041145 A	全図	·	2
x C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントフ	アミリーに関する別	紙を参照。
もの 「E」国際後に、 以後には 「L」優先権。 文献( で)「O」ロ頭に	のカテゴリー 連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 顧日前の出願または特許であるが、国際出願日 公表されたもの 主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 くは他の特別な理由を確立するために引用する 理由を付す) よる開示、使用、展示等に言及する文献 顔日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「T」国際出題日出の理解との理解とののでは、「X」特に関連を解するのでは、「Y」特別を対して、「Y」を対して、「Y」というでは、	公表された文献 又は優先日後に公表 するものではなく、 めに引用するもの めに引用であってあ が進歩性がなって は進文献者と あ、当ないて、て はがないとえ、 で がないと がなっている はがないと がなっている はがないと で がないこと が で が に り に り に り に り に り に り に り に り に り に	発明の原理又は理論 当該文献のみで発明 えられるもの 当該文献と他の1以 自明である組合せに
国際調査を完	了した日 22.09.2004	国際調査報告の発	<sup>送日</sup> 12.10.2	004
日本	の名称及びあて先 国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権 小川 亮 電話番号 03-	限のある職員) 3581-1101	内線 3226



国際出願番号 PCT/JP2004/009508

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の   カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-279907 A (コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エス ヴィ) 2002.09.27,【0039】,全図 & US 2002/0113542 A1	3
Y	JP 2003-142005 A (株式会社日立製作所) 2003.05.16,【請求項4】,全図 & US 2003/0085853 A1	4
<b>A</b>	JP 2001-172623 A (株式会社東芝) 2001.06.26,【請求項2】,全図 (ファミリーなし)	1, 5
A	JP 2001-172696 A (株式会社日立製作所) 2001.06.26,【請求項1,2】,全図 (ファミリーなし)	2
A	JP 2003-96448 A (住友化学工業株式会社) 2003.04.03,【請求項1,2】,全図 (ファミリーなし)	2
Α ,	JP 2002-121551 A (株式会社日立製作所) 2002.04.26,【請求項1,14】,全図 & US 2002/0063511 A1	4
·		
·		
	·	





第II 棚 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き) 法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作
成しなかった。
1. □ 請求の範囲 は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。 つまり、
·
2. □ 請求の範囲は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
·
3. □ 請求の範囲は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に
従って記載されていない。
第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの3の続き)
名が
次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照
•
1. x 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
○ 「□ bhat-ruble 正本上マン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. <u>自加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。</u>
3. □ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納
付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. Ш 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載
されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
追加調査手数料の異議の申立てに関する注意
□ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。



第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

以下の理由により、この国際出願は発明の単一性の要件を満たさない4つの発明を含む。

#### 主発明

「請求の範囲1、請求の範囲5のうち請求の範囲1に従属する部分」

#### 第2発明

「請求の範囲2、請求の範囲5のうち請求の範囲2に従属する部分」

#### 第3発明

「請求の範囲3、請求の範囲5のうち請求の範囲3に従属する部分」

#### 第4発明

「請求の範囲4、請求の範囲5のうち請求の範囲4に従属する部分」

請求の範囲1、請求の範囲5のうち請求の範囲1に従属する部分を「最初に記載されている発明(「主発明」)」として調査を行った結果、主発明の技術的特徴は、先行技術として、文献JP 2001-288465 A(松下電器産業株式会社)2001.10.16,【請求項1】,全図 & US 6423248 B, Claim1,全図に開示されているから新規でないことが明らかとなった。したがって、主発明の技術的特徴は、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」とは認められない。

また、第2発明、第3発明、第4発明と上記先行技術との比較における「(当座の)特別な技術的特徴」はそれぞれ異なっているので、第2発明、第3発明、第4発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在するとは認められない。